

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2000-273613**(43)Date of publication of application : **03.10.2000**

(51)Int.Cl.

G23C 4/10(21)Application number : **11-084135**(71)Applicant : **TOCALO CO LTD**(22)Date of filing : **26.03.1999**(72)Inventor : **HARADA YOSHIO****TANI KAZUMI****MIFUNE NORIYUKI****(54) MEMBER TO BE EXPOSED TO HIGH TEMPERATURE, AND ITS MANUFACTURE**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a member to be exposed to high temperature, which is free from degradation of high temperature strength attendant on deficiency of Ni and Cr due to diffusion of undercoat components, cracking and local breakage caused by thermal fatigue, reduction in adhesion of inner film, dissipation of a heat shielding action of topcoat and peeling of the topcoat and has prolonged service life.

SOLUTION: An undercoat 2 of chromium carbide type cermet, composed essentially of Cr_2C_3 and having high thermal conductivity in addition to excellent adhesion and heat resistance, is applied by a thermal spraying process to the high-temperature-side surface of a base material 1 made of heat resistant alloy in which one side is forcedly cooled and the other side is exposed to high temperature.

Further, a topcoat 4 of ZrO_2 ceramics or MCrAlX alloy is formed on the above, by which a composite hot-melt-spray-coating is formed.

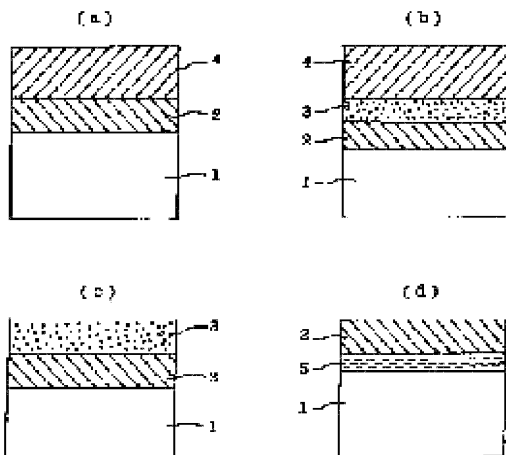
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.



CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]An elevated-temperature exposure member having a composite-spraying coat characterized by comprising the following.

An under coat which becomes the surface by the side of an elevated temperature of a substrate with which one field is cooled and a field of another side is put to an elevated temperature from a chromium carbide system cermet-spraying coat which uses Cr_3C_2 as the main ingredients.

Topcoat which consists of a ZrO_2 system ceramic thermally sprayed film containing a crystal stabilization ingredient formed on the under coat.

[Claim 2]An elevated-temperature exposure member having a composite-spraying coat characterized by comprising the following.

An under coat which becomes the surface by the side of an elevated temperature of a substrate with which one field is cooled and a field of another side is put to an elevated temperature from a chromium carbide system cermet-spraying coat which uses Cr_3C_2 as the main ingredients.

Topcoat which consists of an MCrAlX alloy (however, M any one or more sort [of nickel, Co, and the Fe] and X any one or more sorts of Y, Hf, Ta, Cs, Pt, Ce, Zr, La, Si, and Th) thermally sprayed film formed on the under coat.

[Claim 3]In advance of construction of an under coat to the surface by the side of an elevated temperature of the above-mentioned substrate, to this base material surface, beforehand, The elevated-temperature exposure member according to claim 1 or 2 providing a primer coat of nickel, Co(es), and those alloys by a method of either electroplating, a nonelectrolytic plating method, PVD or a CVD method.

[Claim 4]The elevated-temperature exposure member according to claim 1 or 3 making an internal layer which consists of a thermally sprayed film of an MCrAlX alloy intervene between the above-mentioned under coat and the above-mentioned topcoat.

[Claim 5]The above-mentioned internal layer is an MCrAlX alloy (however, nickel, Co, and Fe any M [one or more sorts of]). The elevated-temperature exposure member according to claim 4, wherein X is Y, Hf, Ta, Cs, Pt, Ce, Zr, La, Si, and the layer produced by everything of Th but any one or more sorts by carrying out thermal spraying of the thermal spray material containing a ZrO_2 system cermet which contains a crystal stabilization ingredient further.

[Claim 6]The elevated-temperature exposure member according to claim 5, wherein content of a ZrO_2 system cermet contained in the above-mentioned internal layer considers it as inclination combination which increases gradually toward the upper layer.

[Claim 7]An elevated-temperature exposure member given in any 1 paragraph of claims 1-6 being cermets characterized by comprising the following.

Any one or more sorts of chromium carbide in which the above-mentioned under coat thermally sprayed film is chosen from among Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , and Cr_{23}C_6 .

Any one or more sorts of metal chosen from Cr, W, Nb, Ta, nickel, Co, and Si, or its alloy.

[Claim 8]The above-mentioned topcoat thermally sprayed film in ZrO_2 ceramics, The elevated-temperature exposure member containing any one or more sorts of crystal stabilization ingredients chosen from 5 -

40wt% of Y_2O_3 , CaO, MgO, and CeO_2 according to claim 1 or 4.

[Claim 9] Carry out thermal spraying of the chromium carbide system cermet-spraying material which uses Cr_3C_2 as the main ingredients to the surface by the side of an elevated temperature of a substrate with which one field is cooled and a field of another side is put to an elevated temperature in the atmosphere or atmosphere which does not contain oxygen substantially, and it ranks second to it, By carrying out thermal spraying of the ZrO_2 system ceramics containing one or more sorts of oxides moreover chosen from Y_2O_3 , CaO, MgO, and CeO_2 , A manufacturing method of an elevated-temperature exposure member forming a composite-spraying coat which consists of an under coat of a chromium carbide system cermet, and topcoat of ZrO_2 system ceramics.

[Claim 10] Carry out thermal spraying of the chromium carbide system cermet-spraying material which uses Cr_3C_2 as the main ingredients to the surface by the side of an elevated temperature of a substrate with which one field is cooled and a field of another side is put to an elevated temperature in the atmosphere or atmosphere which does not contain oxygen substantially, and it ranks second to it, Moreover, it is an MCrAlX alloy (however, nickel, Co, and Fe any M [one or more sorts of].). X Y, Hf, Ta, Cs, Pt, Ce, Zr, La, Si, and any one or more sort thermal spray material of Th by carrying out thermal spraying in the atmosphere or atmosphere which does not contain oxygen substantially, A manufacturing method of an elevated-temperature exposure member forming a composite-spraying coat which consists of an under coat of a chromium carbide system cermet-spraying coat, and topcoat of an MCrAlX alloy thermally sprayed film.

[Claim 11] Carry out thermal spraying of the chromium carbide system cermet-spraying material which uses Cr_3C_2 as the main ingredients to the surface by the side of an elevated temperature of a substrate with which one field is cooled and a field of another side is put to an elevated temperature in the atmosphere or atmosphere which does not contain oxygen substantially, and it ranks second to it, Moreover, it is an MCrAlX alloy (however, nickel, Co, and Fe any M [one or more sorts of].). X Y, Hf, Ta, Cs, Pt, Ce, Zr, La, Si, and any one or more sort thermal spray material of Th, By carrying out thermal spraying in the atmosphere or atmosphere which does not contain oxygen substantially, and carrying out thermal spraying of the ZrO_2 system ceramic thermal spray material which contains a crystal stabilization ingredient on it further, A manufacturing method of an elevated-temperature exposure member forming a composite-spraying coat of a three-tiered structure which consists of topcoat of an internal layer of an under coat of a chromium carbide system cermet-spraying coat, and an MCrAlX alloy thermally sprayed film, and ZrO_2 system ceramics.

[Claim 12] PVD from the above-mentioned MCrAlX alloy thermally sprayed film surface, a CVD method, a powder method, etc. — pack cementation of aluminum or Cr — ***** — the manufacturing method according to claim 8 or 9 characterized by things.

[Claim 13] About the above-mentioned internal layer, it is an MCrAlX alloy (however, nickel, Co, and Fe any M [one or more sorts of].). The manufacturing method according to claim 11, wherein X carries out thermal spraying of the mixture of Y, Hf, Ta, Cs, Pt, Ce, Zr, La, Si, and any one or more sorts and a ZrO_2 system cermet of Th and forms it.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the suitable flame-spraying member for an elevated-temperature exposure member and its covering art, such as a gas turbine and a jet engine. The art of this invention can be used conveniently also for various kinds of elevated-temperature exposure members currently allocated in a boiler, a diesel, a shaft furnace, a heat treating furnace, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] Research and development with motor Seki energetic for the purpose of improvement in thermal efficiency, such as a diesel, a boiler, a gas turbine, and a jet engine, are advanced. However, the improvement in the thermal efficiency forces it simultaneously increase of the severe heat load to members forming. Therefore, as a metallic material used for the hot section of these motor Seki, it has a high mechanical strength under an operating environment, and to excel in high-temperature-oxidation-proof nature and high-temperature-corrosion-proof nature is demanded. In order to meet such a demand, the use of the heat-resistant alloys called what is called superalloy which uses nonferrous-metal elements, such as Cr, nickel, Mo, Co, W, Ta, aluminum, and Ti, as the main ingredients from the former has been considered. However, since high temperature strength is given top priority as for these superalloy, as for addition of the metal which is not useful for improvement in intensity, the rate tends to be suppressed low inevitably. For example, although it is Cr, aluminum, Si, etc. as metal which is not useful for improvement in intensity, since these metal is excellent in oxidation resistance and high-temperature-corrosion-proof nature by one side, it is common [the superalloy which gave priority to the above high temperature strength] to oxidation resistance or high-temperature-corrosion-proof nature that it is inferior. In view of such a situation, to the superalloy member used under hot environments, metal or alloys, such as Cr, aluminum, Si, were beforehand covered with a spraying process, a diffusion infiltration process, etc. on the surface, and the fall of a resistance force to the chemical injury of superalloy is compensated.

[0003] In recent years, the coat of the oxide and alloys which have oxidation resistance and heat resistance came made comparatively easily by adoption of the spraying process. the MCrAlX alloy (however, M — nickel, Co, Fe(s), or these metal.) which was excellent in oxidation resistance in connection with this Elements, such as Y, Hf, Ta, Cs, Pt, Ce, Zr, La, Si, and Th, are also developed, and, as for X, the thermal-spraying art is proposed, for example by JP,58-37145,A, JP,60-141842,A, etc. After forming this MCrAlX alloy thermally sprayed film, the method of performing pack cementation, such as Cr and aluminum, further is also proposed (for example, JP,61-10034,B).

[0004] The life of an elevated-temperature exposure member like a gas turbine member has improved considerably by development of the art which combined such a spraying process, a spraying process, and pack cementation. However, it inquires still more energetically about the gas turbine itself still now, and it is expected that the highest use gas temperature of a gas turbine will amount also to 1500-1700 ** in the future. Even if the gas turbine member in contact with such high temperature gas strengthens the cooler style by air or a steam, it is expected that the exposure temperature of a member will exceed the present 900 **, and will be about 950-1050 **. For this reason, it is replacing also about the metal base of the

elevated-temperature exposure member for gas turbines for the unidirectional solidified material which excelled the conventional polycrystalline substance in high temperature strength, or a single crystal body.

[0005]However, when the alloy thermally sprayed film was formed by the conventional method to such an elevated-temperature metal base, there was a possibility that the following problems might occur.

(1) . When the temperature of the metal base became high, formed in the surface. For example, an MCrAlX alloy thermally sprayed film or the composite-spraying coat which forms a diffusion layer into this thermally sprayed film. The tendency in which the alloy content in this coat carries out diffusion osmosis inside a metal base may become strong, as a result, a thick embrittlement layer may generate to the boundary part of a thermally sprayed film and a base material surface, and a thermally sprayed film may exfoliate.

(2) aluminum of the MCrAlX alloy ingredients which invade into the inside of a substrate, There is an operation which extinguishes the high-temperature-strength ingredient which exists in this substrate, and sludges (for example, nickel₃aluminum, nickel₃Ti, etc. which are called gamma' phase) at the same time it reacts to nickel etc. which are contained in the metal base of a member and generates intermetallic compounds, such as weak AlNi and AlCo. Therefore, if the above-mentioned alloy is covered, the fall of the high temperature strength of the whole substrate will be caused, and it becomes easy to generate the crack and local failure resulting from thermal fatigue.

(3) On the other hand, nickel contained in a member, Cr, etc. are spread also in an MCrAlX alloy thermally sprayed film, generate an embrittlement layer, and reduce the thermal shock resistance of this coat.

[0006]Such a phenomenon is considered to originate in nickel and Cr deficit taking place when the above-mentioned ingredient (nickel, Cr) in an MCrAlX alloy thermally sprayed film is spread into the above-mentioned member. As this measure, it is considered to be an effective means to control diffusion into the member of the alloy content in a thermally sprayed film. As such a means, the thin layer (10 – 100 μm) of a refractory metal (Nb, Ta) or an oxide film like aluminum₂O₃ is directly formed by the spraying process or PVD on the surface of a high temperature member, By forming the conventional MCrAlX alloy thermally sprayed film on it, there is the method of controlling diffusion of an MCrAlX alloy ingredient.

[0007]In addition, it is the oxide by carrying out thermal spraying of the mixture of an MCrAlX alloy and oxides, such as MgO and Y₂O₃, to JP,9-104987,A. (MgO, Y₂O₃) The art used as a diffusion barrier of a metallic element is indicated. Previously, when one of artificers did air thermal spraying of the MCrAlX alloy, he proposed the art (JP,10-265933,A, JP,10-205934,A) of using the oxide of the MCrAlX alloy ingredient generated automatically.

[0008]However, by the method of using as an under coat, Ta and aluminum₂O₃. Expensive different metal from an MCrAlX alloy ingredient is used, or it faces forming aluminum₂O₃, and in order to use the PVD which makes an electron beam a heat source, a heterogeneous membrane formation process must be adopted and the fall of productivity is caused. Since preventing the internal diffusion reaction of an alloy content by such a method will abolish the diffusion zone which is needed for on the other hand securing the adhesion of a substrate and a thermally sprayed film, film adhesion falls remarkably. What is called conventional technology needs an antimony element by ****. Although an oxide particle is added to an MCrAlX alloy or an effect appropriate about the coat using the oxide of the alloy content by air thermal spraying of an MCrAlX alloy is accepted, in addition, still higher performance is insufficient to the latest gas turbine currently called for.

[0009]Now, in the thermal shield coat (Thermal Barrier Coating) to an elevated-temperature exposure member, and the following, about the coat of an MCrAlX alloy, there is use as only writing it as "TBC." Generally, an MCrAlX alloy is used as an under coat of TBC, and on topcoat, it has heat resistance, and it forms the ZrO_2 system ceramic film with small thermal conductivity. TBC by the combination of such an MCrAlX alloy coat and a ZrO_2 system ceramic film, It is used also as heat-resistant coats, such as not only the elevated-temperature exposure member of a gas turbine but a mold for centrifugal casting (for example, JP,64-870503,A), and a heat-resistant coat (for example, JP,4-460622,A) of the roll for conveyance of melting sheet glass.

[0010]However, also in TBC concerning the combination of such an MCrAlX alloy and ZrO_2 system ceramics, under the operating environment of the gas turbine to which the temperature rise of these days was carried out. The issue which should be solved that only topcoat often exfoliated from the boundary of both coats, and a thermal shield operation disappeared was left behind. As this measure, the MCrAlX alloy coat as an under coat is received, The art (JP,62-211387,A) which prevents exfoliation of topcoat by providing aluminum₂O₃ layer which oxidized aluminum enveloping layer, and raising the anti-oxidation power, The method (for example, JP,4-36454,A, JP,56-54905,A) of preventing exfoliation of topcoat is also proposed by distributing heat stress by adding CaO and SiO₂ and generating a detailed longitudinal crack in ZrO_2 of topcoat. however, with the gas temperature (1100 ** – 1300 **) of the gas turbine of those days to which it applied for each patent, although each of such measure art had attained the purpose, it had become the technical problem that improvement in the performance was big in addition, in an environment which exceeds 1500 ** like these days.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]as mentioned above, it will be allocated by the gas turbine which is carrying out a temperature rise increasingly the present gas turbine and from now on — there was a problem as shown below about structural members, such as turbine ** and a stationary blade, a container liner of a burner, and a tail pipe, and what is called an elevated-temperature exposure member. (1) The temperature of turbine ** and a stationary-blade substrate also rises with the rise of the temperature of combustion of a turbine bucket and a stationary-blade relation turbine inlet. For this reason, the metallic component and wings ingredient in the oxidation-resistant coat (MCrAlX) given to the surface of ** and a stationary blade diffuse each other in response to mutual, At the coat side, lack of Cr effective in oxidation resistance and aluminum takes place, on the other hand, by the wings substrate side, the minute sludge of intermetallic compounds, such as nickel-aluminum, aluminum-Ti, etc. which are distributed in a substrate, disappears, and a deterioration layer generates on a mutual boundary. If such a deterioration layer grows, the intensity of a wings substrate will deteriorate and it will become a serious cause of damage. Especially, by the latest turbine ** and stationary blade, since it is designing become near the wings surface about the arranging position of a cooling hole in order to raise cooling efficiency, it becomes the obstacle that generation growth of few deterioration layers is serious.

[0012](2) Since the container liner of a burner and the member of tail pipe ***** are put to most hot radiant heat and combustion gas in a gas turbine, air cooling is carried out powerfully and the thermal shield coat is given to the internal surface. Although the ZrO_2 system ceramics currently constructed as topcoat of the thermal shield coat have a big operation in control of radiant heat, since it is one of the brittle

materials, it often exfoliates under the sudden change environment of starting of a gas turbine and the exposure temperature at the time of a stop. Also in the time of steady operation, the phenomenon of exfoliating from the boundary of topcoat and an under coat by the oxidative consumption of the MCrAlX alloy by the rise in heat of an under coat is seen. And as a result of strengthening a stripping part overheating (over heat), the container liner and tail pipe in which topcoat exfoliated generate a big distortion, and promote exfoliation of topcoat further, and also they induce problems, such as spoiling the stability of a combustion frame. If still such a phenomenon progresses, a container liner and the tail pipe wall itself will also be damaged by fire.

[0013]Then, the problem of the various kinds mentioned above that conventional technology is holding the purpose of this invention, That is, there are no disappearance and exfoliation of a crack, a local failure, intima adhesion reduction, and a thermal shield operation of topcoat resulting from the fall of the high temperature strength accompanying nickel by diffusion and Cr lack and thermal fatigue, and it is in proposing a long-life elevated-temperature exposure member and its advantageous manufacturing method.

[0014]

[Means for Solving the Problem]As mentioned above, an anti-oxidation coat and a thermal shield coat by conventional technology over an elevated-temperature exposure member applied to a member for gas turbines, etc. had various problems. So, in this invention, it decided to solve an aforementioned problem by adoption of the new way of thinking of forming a chromium carbide system cermet as an under coat using a spraying process. Namely, this invention on the surface by the side of an elevated temperature of a substrate made from a heat-resistant alloy with which one field is cooled and a field of another side is fundamentally put to an elevated temperature by a spraying process. An under coat of a chromium carbide system cermet which uses as the main ingredients Cr_2C_3 which has high thermal conductivity in addition to outstanding adhesion and heat resistance is constructed, topcoat of ZrO_2 system ceramics or an MCrAlX alloy is formed on it, and it is considered as a composite-spraying coat. This invention is an internal layer about this about an MCrAlX alloy. (interlayer) It is good also as a composite-spraying coat for which it uses by carrying out and which the whole presents a three-tiered structure. As the above-mentioned internal layer, not only in independent particles of an MCrAlX alloy, What mixed this MCrAlX alloy particle and ZrO_2 system ceramics particles, Or it may be a composite-spraying coat of a three-tiered structure using a layer concerning inclination combination which changes these both compounding rate again and to which a compounding rate of ZrO_2 system ceramics was made for the topcoat side to become high.

[0015]this invention — again — the above-mentioned MCrAlX alloy coat and (2), After forming an internal layer of an MCrAlX alloy indicated in (3) paragraphs, it may be ***** about diffusion treatment of aluminum and Cr by a diffusion infiltration process according this to PVD, a CVD method, or a powder method etc.

[0016]This invention is nickel, Co, or a plating film of those alloys by electroplating or a nonelectrolytic plating method beforehand further to the surface of a heat-resistant alloy which serves as a substrate if needed. (primer layer) If it provides, In hot environments, counter diffusion with an under coat of Cr_3C_2 cermet can progress moderately, associative strength can be raised, and generation of a carbide embrittlement layer can be controlled.

[0017]This invention on next, the surface by the side of an elevated temperature of a substrate with which

one field is cooled and a field of another side is put to an elevated temperature. Carry out thermal spraying of the chromium carbide system cermet-spraying material which uses Cr_3C_2 as the main ingredients in the atmosphere or atmosphere which does not contain oxygen substantially, and it ranks second, By carrying out thermal spraying of the ZrO_2 system ceramics containing one or more sorts of oxides moreover chosen from Y_2O_3 , CaO , MgO , and CeO_2 , A manufacturing method of an elevated-temperature-proof exposure member forming a composite-spraying coat which consists of an under coat of a chromium carbide system cermet and topcoat of ZrO_2 system ceramics is proposed.

[0018] This invention on the surface by the side of an elevated temperature of a substrate with which one field is cooled and a field of another side is put to an elevated temperature again. Carry out thermal spraying of the chromium carbide system cermet-spraying material which uses Cr_3C_2 as the main ingredients in the atmosphere or atmosphere which does not contain oxygen substantially, and it ranks second, Moreover, it is an MCrAlX alloy (however, nickel, Co, and Fe any M [one or more sorts of]). X Y, Hf, Ta, Cs, Pt, Ce, Zr, La, Si, and any one or more sort thermal spray material of Th, By carrying out thermal spraying in the atmosphere or atmosphere which does not contain oxygen substantially, and carrying out thermal spraying of the ZrO_2 system ceramic thermal spray material which contains a crystal stabilization ingredient on it further, It may be the method of forming a composite-spraying coat of a three-tiered structure which consists of topcoat of an internal layer of an under coat of a chromium carbide system cermet-spraying coat, and an MCrAlX alloy thermally sprayed film, and ZrO_2 system ceramics.

[0019] The feature of the above-mentioned composite-spraying coat concerning this invention many of elevated-temperature exposure members. Paying attention to the actual condition that field of one of these is compulsorily cooled with air or a steam at least, it is in preventing temperature up of a substrate and preventing a temperature rise at the same time formation of a proper thermally sprayed film realizes improvement in a chilling effect. Especially adoption of an under coat which consists of a chromium carbide system cermet-spraying coat which uses Cr_3C_2 as the main ingredients, A chilling effect is efficiently transmitted to the upper topcoat, and it is topcoat at one side. (a ZrO_2 system, an MCrAlX alloy coat) A direction demonstrates a resistance force mainly to high temperature load, for example, high temperature oxidation by combustion gas, high temperature corrosion, radiant heat, etc.

[0020]

[Embodiment of the Invention] Below, the composite-spraying coat covered by the surface of the various members for gas turbines is explained as an elevated-temperature exposure member.

(1) In formation this invention of an under coat, The chromium carbide system cermet-spraying coat which contains Cr_3C_2 which has the characteristic which has heat resistance and high heat conductivity, and was excellent in adhesion with metal or the substrate made from a heat-resistant alloy as the main ingredients. It uses (to only call it " Cr_3C_2 cermet" hereafter) as an under coat, the point which carried out flame spraying of this to the surface by the side of the elevated temperature of another side of the substrate made from a heat-resistant alloy with which one field is cooled directly has the feature, and there are the following features as compared with the conventional MCrAlX alloy coat. The speed of Cr_3C_2 which is the main ingredients of Cr_3C_2 cermet which has the highest heat resistance in metallic carbide, and carries out oxidative consumption also in the combustion gas before and behind 900 ** is small. Especially in the environment which intercepted the open air as an under coat, the performance stable over the long period

of time is demonstrated.

[0021] This Cr_3C_2 is the upper layer (topcoat) effectively about the cooling action by the air and the steam which are provided in the inside of a substrate as having high thermal conductivity and constructing on the surface of an elevated-temperature exposure member. It transmits, The operation which prevents the fall [exhausting / by a variety of obstacle by a temperature rise, for example, promotion of high temperature oxidation,] of the junction power between topcoat/under coat, etc. is strong.

[0022] As shown in drawing 1, it is a substrate of 1.5-mm thickness. (L_2) It is an under coat of 100 μm thickness to one field. (L_1) After forming, The steady heat conduction in the case of receiving radiant heat from the under coat side when it cools with the air of 500 ** from the field of the opposite hand of a substrate is considered. In a figure, if the unit area of a substrate and the heat transfer amount per unit time are set to q when λ_1 shows an under coat and λ_2 shows the thermal conductivity of a heat-resistant alloy, the chilling effect of an under coat can be compared from the formula of the rate of steady heat conduction.

$$q = (t_1 - t_3) / \{ (L_1 / \lambda_1) + (L_2 / \lambda_2) \}$$

The place where artificers measured the thermal conductivity of the under coat with laser flash method, Cr_3C_2 -20wt%nickel-5wt%Cr: 12 W / (m. k) MCrAlX alloy (20wt%Cr-11wt%aluminum-1.0 wt%Y- Niwt%) 2.5W/(m. k), Since 23 W/(m. k) was obtained, when these values were calculated by putting them into an upper type and the under coat of Cr_3C_2 cermet is given, a heat-resistant alloy, It remains in about 76% of rise in heat of an MCrAlX alloy under coat, and it turns out that the effect of air quenching is remarkable.

[0023] The thermally sprayed film of Cr_3C_2 cermet has a coefficient of thermal expansion in the range of $10 - 11 \times 10^{-6} / \text{K}$, adheres to the base material surface by which surface roughening was carried out uniformly, shows high density and adhesion power, and even if it receives a strong thermal shock, it does not exfoliate. On the under coat of this Cr_3C_2 cermet, even if it carries out thermal-spraying construction of ZrO_2 system ceramics or the MCrAlX alloy directly, it adheres firmly, and the function as an under coat is fully exhibited.

[0024] Even if the temperature of the elevated-temperature exposure member which constructed the under coat rises, an obstacle like the conventional MCrAlX alloy coat in which the phenomenon, as for, a constituent element carries out diffusion osmosis from an under coat with many Cr_3C_2 ingredients to a substrate inner surface is very minor is not generated. Although only the metallic component contained as a binder diffuses this reason inside a substrate in a Cr_3C_2 cermet, There are few additions of the binder component, and it is because it is dotted, so the diffusion phenomenon to an inside is not continuously performed in the coat of a cermet state.

[0025] Although movement by diffusion of carbon in metal and carbide which are contained in both is performed also in the interface of the under coat of Cr_3C_2 cermet, and a substrate in a high temperature state, According to artificers' experiment, there was nothing to the extent that it has big influence on exfoliation and embrittlement of an under coat. When such a problem is anxious, nickel, Co(es), and those alloys on the surface of a substrate However, electroplating, While being able to control generation of a carbide layer weak against the substrate side if the under coat of Cr_3C_2 cermet is given after processing to 3-30-micrometer thickness and forming a primer layer with a nonelectrolytic plating method, PVD, a CVD method, etc., nickel, Co(es), and those alloy itself can be spread in the substrate side at the under coat side, and it can make it useful for improvement in the adhesion power of an under coat.

[0026]The further feature of Cr_3C_2 cermet under coat adopted by this invention, Cr of the binder metal ingredient contained in the coat when a substrate is put to a high temperature state, It is that new chromium carbide generates by a reaction with the carbon emitted at the time of change to Cr_7C_3 which originates in the free energy of formation of carbide by a metallurgical reaction with the free carbon and Cr_3C_2 which are contained in said Cr_3C_2 . as a result — if for example, nickel–Cr alloy binder is contained in Cr_3C_2 cermet, a part or all of the Cr(s) will serve as Cr carbide, and will be consumed — the remaining metal binders — nickel — it changes to a rich thing. Alloy whose thermal conductivity of nickel–Cr alloy is bad (nickel–20Cr is $12.6\text{W}/(\text{m} \cdot \text{k})$) Although known by carrying out, Since $90.5\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{k})$ and Cr of it of nickel are $90.3\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{k})$, thermal conductivity of the under coat of Cr_3C_2 cermet improves as duration of service becomes from initial use in merit, and there is the feature which transmits the cooler style inside a substrate much more effectively.

[0027]Selection of the metal binder ingredient added to Cr_3C_2 is important so that clearly from the above explanation. It is preferred to use together one or more sorts of metal which makes indispensable the metal containing one or more sorts of carbide formation metal, such as Cr, W, Nb, Ta, and Ti, in this invention, and is chosen as this from nickel, Co, Si, etc. Even if such a phenomenon cannot be found, the function as an under coat is exhibited also with independent addition binders, such as nickel and Co.

[0028]The quantity of Cr_3C_2 is important for the rate of Cr_3C_2 occupied in Cr_3C_2 cermet, and a metal binder ingredient, and the thing of 5 to 70% of range is preferred for it for a metallic component 95 to 40%. If adhesion power with a substrate makes it more than 70% weakly when there are few metallic components than 5%, the characteristic of Cr_3C_2 cannot be used enough. When commercial Cr_3C_2 cermet material is investigated, Cr_7C_3 and Cr_{23}C_6 are included with a small quantity and these thermally sprayed films also show the function as an under coat of this invention. Therefore, this invention is not limited only to Cr_3C_2 and chromium carbide particles can use it for the purpose of this invention.

[0029]In order to form the under coat of Cr_3C_2 cermet in this invention, by neither of the methods, atmospheric plasma thermal spraying, low pressure plasma spraying, high velocity flame thermal spraying, nor detonation flame spraying, it is possible and is limited by thermal–spraying nature.

[0030]And the construction thickness of Cr_3C_2 cermet under coat, the range of 20 – 400 μm is good, and since the mechanism of action as an under coat is not markedly easy coming to be alike of a film even if a film thinner than 20 micrometers is inferior to homogeneity and it makes it thicker than 400 μm , as long as a thermal–spraying process is adopted, it is not economical.

[0031](2) An internal layer and formation drawing 2 of topcoat show the example which constructed Cr_3C_2 cermet of upper ** as an under coat according to the section structure of a coat to the substrate of an elevated–temperature exposure member. Here, as for the under coat of Cr_3C_2 cermet, and 3, 1 is [a ZrO_2 system ceramics film and 5] nickel plating coats an MCrAlX alloy coat and 4 a heat–resistant alloy substrate and 2.

[0032]Here, it is drawing 2 (a). It is a thermal shield coat of the two–layer structure which constructed ZrO_2 system ceramics as topcoat directly on the under coat of Cr_3C_2 cermet. Drawing 2 (b) The thermal shield coat of the three–tiered structure which formed the internal layer which consists of an MCrAlX alloy tunic in the pars intermedia of the under coat of Cr_3C_2 cermet and the topcoat of ZrO_2 system ceramics is shown. As the above–mentioned interlayer, i.e., an internal layer, Thermal spraying of the mixture not only with an

MCrAlX alloy particle independent thing but ZrO_2 system ceramics particles is carried out, or it is good also as a layer to which concentration was further made high for the quantity of the ZrO_2 system ceramics of this internal layer in inclination as the topcoat side. Drawing 2 (c) is what showed the two-layer structure coat which constructed the MCrAlX alloy on the under coat of Cr_3C_2 cermet, and is a constructional example which prevents oxidation of an under coat. Drawing 2 (d) After performing nickel plating to the surface of a heat-resistant alloy substrate, it is the example which constructed the under coat of Cr_3C_2 cermet.

[0033]The chemical entity of the ZrO_2 system ceramics in the example of section structure of such a composite-spraying coat, The crystal stabilization ingredient which consists of one or more sorts of oxides chosen from Y_2O_3 , CaO , MgO , and CeO_2 , 5 – 40wt% — it is preferred to use the included ZrO_2 ceramics, and since particles carry out destruction of nature by the big cubical expansion arrival by change of the crystal form of ZrO_2 when there is less content of other oxides than 5wt%, it is unsuitable. If this content increases more than 40wt%, low thermal conductivity cannot demonstrate the outstanding heat resistance which ZrO_2 holds.

[0034]Since the thermal shield effect is scarce when the range of 100 – 800 μm is good and thinner than 100 micrometers, and a mechanical shock will be easy to be destroyed if it becomes thicker than 800 μm on the other hand, the thickness of these ZrO_2 system ceramics is not a best policy.

[0035]A thing as shows below the chemical entity of the above-mentioned MCrAlX alloy which carries out thermal-spraying construction as topcoat or an internal layer is used suitably.

M ingredient : nickel (0 to 75%), Co (0 to 70%), and Fe Cr-components (0 to 30%):5 to 25% Al component:1 to 29%
X ingredient:Y (0 to 5%), Hf (0 to 10%), Ta (1 to 20%), Si (0.1 to 14%), B (0–0.1 %), C (0 to 0.25%), Mn (1 to 10%), Zr (0 to 3%), W (0–5.5 %), and Pt (0 to 20%)

[0036]Drawing 2 (c) Drawing 2 (d) It is preferred that the thickness of the MCrAlX alloy thermally sprayed film formed on the under coat is in the range of 30 – 500 μm so that it may be shown, and sufficient covering-proof nature is not obtained in 50 micrometers or less. Since the exceptional effect does not become good even if thicker than 500 μm , it is not a best policy economically.

[0037]It is related with this point and is drawing 2 (c). As opposed to the MCrAlX alloy thermally sprayed film directly constructed on the under coat of shown Cr_3C_2 cermet, If aluminum and Cr are diffused by the pack cementation nature by the further existing PVD, the CVD method, and a powder method, etc., the compactness and high-temperature-oxidation-proof nature of an MCrAlX alloy coat will improve much more. And on it, if the topcoat of ZrO_2 system ceramics is formed, it is still more effective as a measure against exfoliation of hot-environments-proof nature and topcoat.

[0038]As explained in full detail above, the composite-spraying coat concerning this invention mentioned above, The under coat of Cr_3C_2 cermet not only has a substrate and good adhesion, but, There is the feature which achieves the role rate which prevents the obstacle which tells the heat of cooling transmitted from the cooling surface side of a substrate effectively to topcoat in addition to the operation whose internal layer and topcoat which are formed on it demonstrate strong associative strength, and prevent exfoliation, and originates in an excessive temperature rise.

[0039]The MCrAlX alloy coat and ZrO_2 system ceramics film which are formed on an under coat, While considering it as the structure of being equal to the elevated-temperature exposure by the hot oxidative

consumption by combustion gas and radiant heat and making the operation function of a coat share with the inside side factor of a substrate, and an external factor, respectively, occasionally it complements each other and reinforcement of an elevated-temperature exposure member is made to attain as synthetic performance.

[0040]

[Example]Example 1 -- this example -- Ni group alloy (12.5Cr-4.2Mo-6.1aluminum-2.0Nb-0.8Ti-0.15C-10 nickel (wt%)) After using three kinds of spraying processes for one side and forming the thermally sprayed film of this invention and a comparative example in it, the adhesion power and the spalling test of that coat were done. After heating for 15 minutes in the electric furnace which held adhesion power to the adhesion test method of the coat of 8666 N of JIS H, and held the spalling test to 900 °C, the operation supplied to underwater [20 °C] was repeated as 1 cycle.

(1) Thermally sprayed film (a) of this invention 75wt%Cr₃C₂-20wt%nickel-5wt%Cr ((200 micrometers) b) 70wt%Cr₃C₂-15wt%nickel-5wt%Cr-5wt%Co Above (200 micrometers) (a), (b) On a 10 Cr₃C₂ cermet under coat, it is the topcoat of 8wt%Y₂O₃ and ZrO₂ to 300-micrometer thickness Construction and (2) Although the MCrAlX alloy of various sorts is marketed as a thermally sprayed film comparative example of a comparative example, Here, we decided to use the alloy which has chemical composition given [frequently-used] in Table 1.

(a) A alloy (200 micrometers) (b) given in Table 1 On A alloy thermally sprayed film (200 micrometers) given in Table 1, it is formation (c) to 300 μm thickness about the topcoat of 8wt%Y₂O₃ and ZrO₂. 50wt%nickel-50wt%Cr (200 micrometers)

[0041]Table 2 summarizes the above result. It turns out that the adhesion power of a ZrO₂ system ceramics film (No. 6, 12) in which each thermally sprayed film of this invention and a comparative example was constructed by the high velocity flame spraying process is very low so that clearly from this result. That is, at the gas temperature of a high velocity flame, it is ZrO₂ (melting point of 2720 °C) of a high-melting point. It is thought that melting was not able to be carried out. While A alloy thermally sprayed film (No. 7, 9) of Table 1 used now shows strong adhesion power, strong resistance is demonstrated also to a thermal shock, and this tendency is accepted also in a 50wt%nickel-50wt% Cr film (No.13 - 15), but as compared with the former, adhesion power is declining somewhat. In what (No. 4-5) suits this invention in which the thermally sprayed film (No.10 - 12) which gave topcoat of 8wt%Y₂O₃ and ZrO₂, and the ceramics film homogeneous on an under coat were formed on the under coat of A alloy of Table 1. Although only topcoat exfoliated in the adhesion power examination, the difference did not have ***** private seal °C to both. On the other hand in a spalling test, exfoliation is not accepted at all about all the supplied under coat specimens, 8wt%Y₂O₃ and the ZrO₂ system ceramic thermally sprayed film formed by the atmosphere and a low-pressure-plasma-spraying method could also be equal to ten repetitions, and good spalling resistance was demonstrated. However, most coats exfoliated by two to three examinations only 8wt%Y₂O₃ and the ZrO₂ ceramics film constructed by the high velocity flame spraying process, and the influence due to the fall of adhesion power has appeared notably.

[0042]

[Table 1]

記 号	化 学 成 分 (wt%)					
	Ni	Co	Cr	Al	Y	Ta
A	—	63.4	23	13	0.6	—
B	76.5	—	17	6	0.5	—
C	67.0	—	22	10	1.0	—
D	10.0	55.6	23	6	0.4	5

[0043]

[Table 2]

No.	アンダーコート		トップコート		試 験 結 果		備 考
	溶溶射溶射材料	溶射法	溶射材料	溶射法	密着力 MPa	熱衝撃試験	
1	75Cr ₃ C ₂ - 20Ni - 5Cr	大気フラマ	なし	—	50	10 回以上	適 合
2		減圧フラマ			70 以上	10 回以上	
3		高速フレイム			70 以上	10 回以上	
4	70Cr ₃ C ₂ - 15Ni - 5Cr - 5Co	大気フラマ	8Y ₂ O ₃ ・ ZrO ₂	大気フラマ	35~40	10 回以上	例
5		減圧フラマ		減圧フラマ	40~42	10 回以上	
6		高速フレイム		高速フレイム	10~12	3回で剥離	
7	MCrAlX (A合金)	大気フラマ	なし	—	50	10 回以上	比 較
8		減圧フラマ			70 以上	10 回以上	
9		高速フレイム			70 以上	10 回以上	
10	MCrAlX (A合金)	大気フラマ	8Y ₂ O ₃ ・ ZrO ₂	大気フラマ	32~38	10 回以上	例
11		減圧フラマ		減圧フラマ	40~41	10 回以上	
12		高速フレイム		高速フレイム	90~11	2回で剥離	
13	50Ni-50Cr	大気フラマ	なし	—	33~38	10 回以上	
14		減圧フラマ			41~44	10 回以上	
15		高速フレイム			30~35	10 回以上	

(備考) (1) 溶射皮膜欄の数字は重量%を示す。

(2) 皮膜の密着力はJIS H 8666規定の方法による、この試験では、エポキシ系樹脂の接着剤を用いて皮膜と治具を接合した後、引張りの負荷を与えるが、70以上と記載した値は、すべて接着剤部から剥離し、皮膜は基材と結合していたのでこの時点の負荷から求めた値を示す。

(3) 熱衝撃条件は900℃×15分間⇔20℃水中投入の繰返し、10回の繰返しで健全な皮膜は10回以上と表示した。

[0044]Example 2 — this example — unidirectional solidification Ni-group-alloy (8.0Cr-9.4W-9.3Co-5.6aluminum-0.7Ti-3.3Ta-1.56Hf-** nickel) specimen (wt%) (15 mm[in diameter] x15 mm in length) After forming a thermally sprayed film in a peripheral part, The heating test of 1150 **x9hr was done in the electric furnace, and the diffusion state to the substrate of an under coat ingredient and the adhesion

of topcoat were investigated with the optical microscope.

(1) Thermally sprayed film (a) of this invention On the under coat (150 micrometers) which consists of 75wt%Cr₃C₂-18wt%nickel-10wt%Cr, B alloy given in Table 1 is used as topcoat, and it is construction (b) to 300 mum thickness. On the under coat which consists of 70wt%Cr₃C₂-20wt%nickel-8wt%Cr-2wt%Ti-180 mum, 24wt%MgO and ZrO₂ system ceramics are used as topcoat. 300 It is construction (2) to mum thickness. Thermally sprayed film (a) of a comparative example C alloy given in Table 1 is used as an under coat, and it is construction (b) to 300 mum thickness. After constructing to 300 mum thickness by using D alloy given in Table 1 as an under coat, It constructs to 300 mum thickness by using 15wt%CeO₂ and ZrO₂ system ceramics as topcoat.

[0045]Although Table 3 is what summarized the results of an investigation and internal diffusion of the under coat (No. 5-8) of the MCrAlX alloy of a comparative example was carried out to a depth of 22-33 micrometers with heating (1150 ** x 9 h), The under coat (No. 1-4) of Cr₃C₂ cermet which suits this invention remains in 7-12 micrometers.

It was checked that the influence by the diffusion reaction to a substrate is very small.

On the other hand, although the boundary of the under coat after a heating test and topcoat was investigated with the optical microscope, it turned out that both coats show a good integrated state and it has the adhesion excellent in the MCrAlX alloy coat or the ZrO₂ system ceramics film.

[0046]

[Table 3]

No	アンダーコート		トップコート		基材への 拡散深さ (μ m)	備考
	材 料	溶射法	材料	溶射法		
1	75Cr ₃ C ₂ - 18Ni - 10Cr	減圧フラズ	MCrAlX (C合金)	大気フラズ	7 ~ 11	適 合 例
2		高速フルーム		大気フラズ	9 ~ 11	
3	70Cr ₃ C ₂ - 20Ni - 8Cr - 2Ti	減圧フラズ	24MgO - ZrO ₂	大気フラズ	5 ~ 10	
4		高速フルーム		大気フラズ	8 ~ 12	
5	MCrAlX (C合金)	減圧フラズ	なし	—	25 ~ 30	比 較 例
6		高速フルーム		—	23 ~ 28	
7	MCrAlX (D合金)	減圧フラズ	15CeO ₂ - ZrO ₂	大気フラズ	22 ~ 30	
8		高速フルーム		大気フラズ	25 ~ 33	

(備考) (1) 溶射皮膜欄の数字は重量%を示す

(2) 加熱条件は1150℃ × 9 hr

[0047]Example 3 — in this example, after carrying out heating sintering of what mixed B of an MCrAlX alloy Cr₃C₂ particles and given in Table 1, or C alloy particles in a vacuum, the under coat thermal spray material which ground this and was made into the particle diameter of 10-50 micrometers was manufactured. What changed the former content to 90 - 50wt% by weight in the mixing ratio of Cr₃C₂ particles and MCrAlX alloy particles at the time of mixing was adjusted. It is a Ni alloy about this material.

(15.5Cr-20Co-3W-2Nb-4.3Ti-2.8aluminum-2Ta-** nickel (wt%)) Co base alloy (25.5Cr-10.1nickel-7.5W-2.0Fe - ** Co (wt%)) On the surface, by a high velocity flame spraying process. 150 The specimen formed in mum thickness was produced. As a result of carrying out the spalling test of example 1 statement using these specimens, the coat formed on which specimen did not exfoliate in ten repetitions, either. Adhesion also with good thing which constructed the topcoat of 8wt%Y₂O₃ and ZrO₂ system ceramics on the above-mentioned under coat and coat which did 300 mum formation of an MCrAlX alloy (C alloy) given in Table 1 by the plasma spray process, respectively was shown.

[0048]Example 4 — in this example, by using as a substrate what processed electric nickel plating to 20-micrometer thickness beforehand, after forming a coat as shown below on it in one side of the Ni group alloy used in Example 1, the adhesion and the spalling test of the thermally sprayed film were done on it. The adhesion of a coat and the conditions of a spalling test are the same as Example 1.

(1) By under coat material and a spraying process **65wt%Cr₃C₂-20wt%nickel-10wt%Cr-5wt%Co high velocity flame spraying process. It is construction (2) to 150-micrometer thickness. Spraying process **8wt%Y₂O₃ and ZrO₂**25wt%CeO₂-2.5 wt%Y₂O₃-ZrO₂ atmospheric plasma spraying process of topcoat material To 300-micrometer thickness, the construction table 4, This result is summarized. Even if it was constructing nickel coat by electroplating on the heat-resistant alloy substrate, the under coat of Cr₃C₂ cermet indicated the heat-resistant shock performance to be good adhesion, and even if it formed the topcoat of ZrO₂ system ceramics on this, the same good result as Example 1 was obtained. As a result of doing the heating test of 1150 **x10hr separately, nickel plating coat has diffused No. 3 specimen given in Table 4 to both of the under coat of a substrate and Cr₃C₂ cermet, but. Generating of the micro defect (void) was not accepted and the diffusion to the substrate of an under coat was also 10 micrometers or less.

[0049]

[Table 4]

	アンダーコート		トップコート		試験結果		備考
	溶射材料	溶射法	溶射材料	溶射法	密着力 MPa	熱衝撃試験	
1	65Cr ₃ C ₂ - 20Ni - 10Cr - 5Co	高速フルーム	なし	—	70以上	10 回以上	適合例
2		高速フルーム	8Y ₂ O ₃ ・ZrO ₂	大気プラズマ	36~41	10 回以上	
3		高速フルーム	25CeO ₂ -2.5Y ₂ O ₃ - ZrO ₂	大気プラズマ	35~40	10 回以上	

(備考) (1) 溶射皮膜欄の数字は重量%を示す。

(2) 皮膜の密着力はJIS H 8666規定の方法による。この試験ではエポキシ系樹脂の接着剤を用いて皮膜と治具を接合した後、引張りの負荷を与えるが供試皮膜のすべてが、前記接合部から剝離し、溶射皮膜は基材側に密着していたので、そのときの負荷応力から計算し、70MPa 以上とした。

(3) 熱衝撃試験は900℃×15分間⇔20℃の水中へ投入の繰返し10回の繰返しで健全な皮膜は10回以上と表示した。

[0050]

[Effect of the Invention]As explained above, in this invention. On the surface of elevated-temperature exposure members, such as a gas turbine. Cr₃C₂. It was considered as the composite-spraying coat of the three-tiered structure which consists of an internal layer of two-layer [which consists of topcoat of the under coat of a chromium carbide system cermet, a ZrO₂ system ceramic thermally sprayed film and/or an

MCrAlX alloy coat used as the main ingredients], or an MCrAlX alloy.

Therefore, the cooling action by the air and the steam for preventing the rise in heat of a substrate is transmitted efficiently (to topcoat).

As a result, the oxidative consumption of topcoat and exfoliation resulting from the excessive temperature rise of an elevated-temperature exposure member can be prevented. The under coat of a chromium carbide system cermet, There is little diffusion osmosis inside [of a metallic component] a substrate, since embrittlement of a substrate and disappearance of intensity components are controlled, the exfoliation accident of the coat from an under coat part can be abolished, reinforcement of an elevated-temperature exposure member is attained, and the long-term stable operation of a hot gas turbine can be expected.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]An under coat is constructed on the surface of the heat-resistant alloy substrate which receives radiant heat, and a temperature change when cooled by air from the opposite hand is shown.

[Drawing 2]The example of section structure of the thermally sprayed film concerning this invention formed in the surface of a heat-resistant alloy substrate is shown.

[Description of Notations]

1 Heat-resistant alloy substrate

2 Under coat

3 MCrAlX alloy coat (internal layer)

4 Topcoat of ZrO_2 system ceramics

5 nickel plating coat

Thermal conductivity of λ_1 under coat

Thermal conductivity of λ_2 substrate

Thickness of L_1 under coat

Thickness of L_2 heat-resistant alloy substrate

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-273613
(P2000-273613A)

(43)公開日 平成12年10月3日(2000.10.3)

(51)Int.Cl.⁷

C 2 3 C 4/10

識別記号

F I

C 2 3 C 4/10

テーマコード*(参考)

4 K 0 3 1

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平11-84135

(22)出願日 平成11年3月26日(1999.3.26)

(71)出願人 000109875

トーカロ株式会社

兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目13番4号

(72)発明者 原田 良夫

兵庫県明石市大久保町高丘1丁目8番18号

(72)発明者 谷 和美

兵庫県西宮市大市2丁目3番5号

(72)発明者 三船 法行

兵庫県神戸市西区井吹台東町3丁目2-10-103

(74)代理人 100080687

弁理士 小川 順三 (外1名)

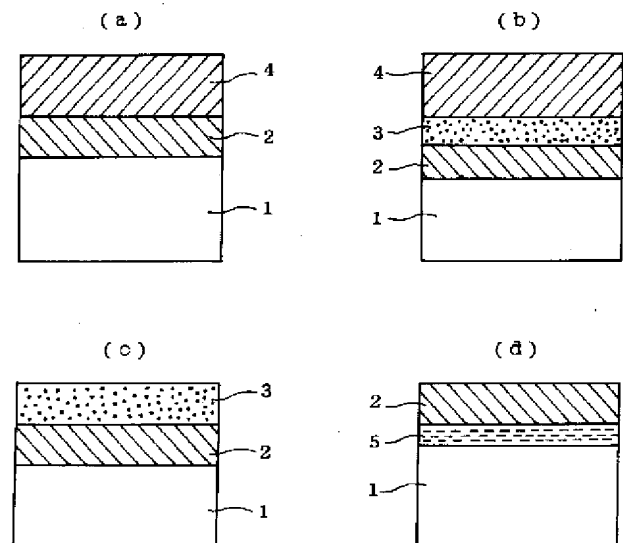
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高温被曝部材およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 アンダーコート成分の拡散によるNi, Cr欠乏に伴う高温強度の低下、熱疲労に起因する割れや局部破壊、内膜密着性低下、トップコートの熱遮蔽作用の消失や剥離がなく、寿命の長い高温被曝部材を得ること。

【解決手段】 一方の面が強制的に冷却され他方の面が高温に曝される耐熱合金製基材の高温側の表面に、溶射法によって、優れた密着性と耐熱性に加え高い熱伝導率を有するCr₂C₃を主成分とする炭化クロム系サーメットのアンダーコートを施工し、その上に、ZrO₂系セラミックスもしくはMCrAlX合金のトップコートを形成して複合溶射皮膜を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一方の面が冷却され他方の面が高温に曝される基材の高温側の表面に、 Cr_3C_2 を主成分とする炭化クロム系サーメット溶射皮膜からなるアンダーコートと、そのアンダーコート上に形成された結晶安定化成分を含む ZrO_2 系セラミックス溶射皮膜からなるトップコートとからなる複合溶射皮膜を、有することを特徴とする高温被曝部材。

【請求項 2】 一方の面が冷却され他方の面が高温に曝される基材の高温側の表面に、 Cr_3C_2 を主成分とする炭化クロム系サーメット溶射皮膜からなるアンダーコートと、そのアンダーコート上に形成された MCrAlX 合金

(ただし、M は Ni, Co および Fe のいずれか 1 種以上、X は Y, Hf, Ta, Cs, Pt, Ce, Zr, La, Si, Th のいずれか 1 種以上) 溶射皮膜からなるトップコートとからなる複合溶射皮膜を、有することを特徴とする高温被曝部材。

【請求項 3】 上記基材の高温側の表面へのアンダーコートの施工に先立ち、該基材表面にあらかじめ、電気めっき法、無電解めっき法、PVD 法あるいは CVD 法のいずれかの方法によって Ni, Co およびそれらの合金のプライマーコートを設けたことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の高温被曝部材。

【請求項 4】 上記アンダーコートと上記トップコートとの間に、 MCrAlX 合金の溶射皮膜からなるインターナルレイヤーを介在させたことを特徴とする請求項 1 または 3 に記載の高温被曝部材。

【請求項 5】 上記インターナルレイヤーが、 MCrAlX 合金 (ただし、M は Ni, Co および Fe のいずれか 1 種以上、X は Y, Hf, Ta, Cs, Pt, Ce, Zr, La, Si, Th のいずれか 1 種以上) の他にさらに、結晶安定化成分を含む ZrO_2 系サーメットを含む溶射材料を溶射して得られた層であることを特徴とする請求項 4 に記載の高温被曝部材。

【請求項 6】 上記インターナルレイヤー中に含まれる ZrO_2 系サーメットの含有量が上層に向かって次第に多くなる傾斜配合としたことを特徴とする請求項 5 に記載の高温被曝部材。

【請求項 7】 上記アンダーコート溶射皮膜は、 Cr_3C_2 、 Cr_7C_3 、 Cr_{23}C_6 のうちから選ばれるいずれか 1 種以上の炭化クロムと、Cr, W, Nb, Ta, Ni, Co および Si から選ばれるいずれか 1 種以上の金属またはその合金とからなるサーメットであることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の高温被曝部材。

【請求項 8】 上記トップコート溶射皮膜は、 ZrO_2 セラミックス中に、5 ～ 40wt% の Y_2O_3 、CaO, MgO および CeO_2 のなかから選ばれるいずれか 1 種以上の結晶安定化成分を含有することを特徴とする請求項 1 または 4 に記載の高温被曝部材。

【請求項 9】 一方の面が冷却され他方の面が高温に曝される基材の高温側の表面に、 Cr_3C_2 を主成分とする炭

化クロム系サーメット溶射材料を、大気中もしくは実質的に酸素を含まない雰囲気中で溶射し、次いで、その上に、 Y_2O_3 、CaO, MgO および CeO_2 から選ばれる酸化物を 1 種以上含む ZrO_2 系セラミックスを溶射することによって、炭化クロム系サーメットのアンダーコートと ZrO_2 系セラミックスのトップコートとからなる複合溶射皮膜を形成することを特徴とする高温被曝部材の製造方法。

【請求項 10】 一方の面が冷却され他方の面が高温に曝される基材の高温側の表面に、 Cr_3C_2 を主成分とする炭化クロム系サーメット溶射材料を、大気中または実質的に酸素を含まない雰囲気中で溶射し、次いで、その上に、 MCrAlX 合金 (ただし、M は Ni, Co, Fe のいずれか 1 種以上、X は Y, Hf, Ta, Cs, Pt, Ce, Zr, La, Si, Th のいずれか 1 種以上) 溶射材料を、大気中または実質的に酸素を含まない雰囲気中で溶射することによって、炭化クロム系サーメット溶射皮膜のアンダーコートと MCrAlX 合金溶射皮膜のトップコートとからなる複合溶射皮膜を形成することを特徴とする高温被曝部材の製造方法。

【請求項 11】 一方の面が冷却され他方の面が高温に曝される基材の高温側の表面に、 Cr_3C_2 を主成分とする炭化クロム系サーメット溶射材料を、大気中または実質的に酸素を含まない雰囲気中で溶射し、次いで、その上に、 MCrAlX 合金 (ただし、M は Ni, Co, Fe のいずれか 1 種以上、X は Y, Hf, Ta, Cs, Pt, Ce, Zr, La, Si, Th のいずれか 1 種以上) 溶射材料を、大気中または実質的に酸素を含まない雰囲気中で溶射し、さらにその上に、結晶安定化成分を含む ZrO_2 系セラミックス溶射材料を溶射することによって、炭化クロム系サーメット溶射皮膜のアンダーコート、 MCrAlX 合金溶射皮膜のインターナルレイヤーおよび ZrO_2 系セラミックスのトップコートとからなる 3 層構造の複合溶射皮膜を形成することを特徴とする高温被曝部材の製造方法。

【請求項 12】 上記 MCrAlX 合金溶射皮膜表面から、PVD 法、CVD 法、粉末法などによって Al もしくは Cr の拡散浸透処理を施すことを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の製造方法。

【請求項 13】 上記インターナルレイヤーを、 MCrAlX 合金 (ただし、M は Ni, Co および Fe のいずれか 1 種以上、X は Y, Hf, Ta, Cs, Pt, Ce, Zr, La, Si, Th のいずれか 1 種以上) と ZrO_2 系サーメットとの混合物を溶射して形成することを特徴とする請求項 11 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ガスタービン、ジェットエンジンなどの高温被曝部材に好適な溶射被覆部材とその被覆技術に関するものである。本発明の技術は、ボイラ、ディーゼル、高炉、熱処理炉などに配設されている各種の高温被曝部材にも好適に用いることがで

きる。

【0 0 0 2】

【従来の技術】ディーゼル、ボイラ、ガスタービンおよびジェットエンジンなどの原動機関は、熱効率の向上を目的として精力的な開発研究が進められている。しかし、その熱効率の向上は同時に、構成部材に対する過酷な熱負荷の増大を強いるものである。従って、これらの原動機関の高温部に使用される金属材料としては、使用環境下で高い機械的強度を有すると共に、耐高温酸化性および耐高温腐食性に優れることが要求される。このような要求に応えるため、従来からCr, Ni, Mo, Co, W, Ta, AlおよびTiなどの非鉄金属元素を主成分とする、いわゆる超合金と呼ばれる耐熱合金類の使用が検討されてきた。しかし、これらの超合金類は、高温強度が最優先されるため、強度の向上に役立たない金属の添加は必然的にその割合が低く抑えられる傾向にある。たとえば、強度の向上に役立たない金属としては、Cr, Al, Si等であるが、一方でこれらの金属は、耐酸化性、耐高温腐食性には優れていることから、上記のような高温強度を優先した超合金は、耐酸化性や耐高温腐食性には劣るのが一般的である。このような状況に鑑み、高温環境下で使用する超合金部材に対しては、予めCrやAl, Siなどの金属あるいは合金をその表面に溶射法や拡散浸透法などによって被覆し、超合金の化学的損傷に対する抵抗力の低下を補償している。

【0 0 0 3】近年、耐酸化性、耐熱性を有する酸化物や合金類の皮膜が、溶射法の採用によって比較的容易にできるようになった。このことに伴い、耐酸化性に優れたMCrAlX合金（ただし、MはNi, Co, Feまたはこれらの金属、XはY, Hf, Ta, Cs, Pt, Ce, Zr, La, Si, Thなどの元素）も開発され、その溶射技術が、例えば特開昭58-37145号公報や特開昭60-141842号公報などで提案されている。また、このMCrAlX合金溶射皮膜を形成した後、さらにCr, Al等の拡散浸透処理を行う方法も提案されている（例えば特公昭61-10034号公報）。

【0 0 0 4】このような溶射法や、溶射法と拡散浸透処理を組み合わせた技術の開発によって、ガスタービン部材のような高温被曝部材の寿命はかなり改善されてきた。しかし、ガスタービン自体については現在もなお精力的に研究されており、ガスタービンの最高使用ガス温度は将来、1500~1700℃にも達すると予想されている。このような高温ガスと接触するガスタービン部材は、空気や水蒸気による冷却機構を強化したとしても、部材の被曝温度は現在の900℃を超え、950~1050℃程度になることが予想される。このため、ガスタービン用高温被曝部材の金属基材についても、従来の多結晶体より高温強度に優れた一方向凝固材や単結晶体にとって代わりつつある。

【0 0 0 5】しかし、このような高温金属基材に対し、

従来の方法で合金溶射皮膜を形成すると、次のような問題が発生するおそれがあった。

(1) 金属基材の温度が高くなると、その表面に形成した、例えば、MCrAlX合金溶射皮膜、あるいはこの溶射皮膜中に拡散浸透層を形成してなる複合溶射皮膜とも、該皮膜中の合金成分が金属基材内部へ拡散浸透する傾向が強くなり、その結果、溶射皮膜と基材表面との境界部に厚い脆化層が生成し、溶射皮膜が剥離することがある。

(2) 基材の内部に侵入するMCrAlX合金成分のうちのAlは、部材の金属基材に含まれるNi等と反応して、脆いAlNi, AlCoなどの金属間化合物を生成すると同時に、該基材中に存在する高温強度成分や析出物（例えばγ'相と呼ばれるNi₃Al, Ni₃Tiなど）を消滅させる作用がある。そのため、上記合金を被覆すると基材全体の高温強度の低下を招き、熱疲労に起因する割れや局部破壊が発生しやすくなる。

(3) 一方、部材中に含まれるNi, CrなどがMCrAlX合金溶射皮膜中にも拡散し、脆化層を生成して該皮膜の耐熱衝撃性を低下させる。

【0 0 0 6】このような現象は、MCrAlX合金溶射皮膜中の上記成分(Ni, Cr)が上記部材中へ拡散することにより、Ni, Cr欠損が起こることに起因していると考えられる。この対策としては、溶射皮膜中の合金成分の部材中への拡散を抑制することが有効な手段と考えられる。このような手段としては、高温部材の表面に直接、高融点金属(Nb, Ta)あるいはAl₂O₃のような酸化膜の薄層(10~100 μm)を溶射法やPVD法で形成し、その上に従来のMCrAlX合金溶射皮膜を形成することによって、MCrAlX合金成分の拡散を抑制する方法がある。

【0 0 0 7】その他、特開平9-104987号公報には、MCrAlX合金とMgO, Y₂O₃などの酸化物との混合物を溶射することにより、その酸化物(MgO, Y₂O₃)を金属元素の拡散障壁として利用する技術が開示されている。また、発明者の一人も、先に、MCrAlX合金を大気溶射する際に、自然に生成するMCrAlX合金成分の酸化物を利用する技術（特開平10-265933号公報、特開平10-205934号公報）を提案した。

【0 0 0 8】しかし、TaやAl₂O₃をアンダーコートとして用いる方法では、MCrAlX合金成分とは異なる高価な金属を使用したり、Al₂O₃を成膜するに際し、電子ビームを熱源とするPVD法を使用するため、異質な成膜プロセスを採用しなければならぬ生産性の低下を招く。また、このような方法によって合金成分の内部拡散反応を防止することは、その一方で基材と溶射皮膜との密着性を確保するのに必要となる拡散層をなくすことになるので、皮膜密着性が著しく低下する。いわゆる従来技術は、二律背反的な要素を孕んでいるのである。さらに、MCrAlX合金に酸化物粒子を添加したり、MCrAlX合金の大気溶射による合金成分の酸化物を利用する皮膜につ

いては、それなりの効果は認められるものの、さらに高い性能が求められている最近のガスタービンに対してはなお不十分である。

【0009】さて、MCrAlX合金の皮膜については高温被曝部材に対する熱遮蔽皮膜（Thermal Barrier Coating）、以下、単に「TBC」と略記する）としての利用がある。一般に、MCrAlX合金は、TBCのアンダーコートとして用いられ、トップコートには耐熱性を有し、かつ熱伝導率の小さいZrO₂系セラミック皮膜を形成している。このようなMCrAlX合金皮膜とZrO₂系セラミック皮膜の組合わせによるTBCは、ガスタービンの高温被曝部材のみならず、遠心鋳造用モールド（例えば特開昭64-870503号公報）や、溶融板ガラスの搬送用ロールの耐熱性皮膜（例えば特開平4-460622号公報）などの耐熱性皮膜としても利用されている。

【0010】しかし、このようなMCrAlX合金とZrO₂系セラミックスとの組合わせにかかるTBCにおいても、昨今の高温化されたガスタービンの運転環境下では、しばしば両皮膜の境界からトップコートのみが剥離して熱遮蔽作用が消失するという解決すべき課題が残されていた。この対策としては、アンダーコートとしてのMCrAlX合金皮膜に対し、Al被覆層を酸化させたAl₂O₃層を設けて、その耐酸化力を向上させることによってトップコートの剥離を防ぐ技術（特開昭62-211387号公報）や、トップコートのZrO₂中にCaO、SiO₂を添加して微細な縦割れを発生させることによって熱応力を分散させることにより、トップコートの剥離を防ぐ方法（例えば特開平4-36454号公報、特開昭56-54905号公報）も提案されている。しかし、これらの対策技術はいずれもそれぞれの特許が出願された当時のガスタービンのガス温度（1100℃～1300℃）では、その目的を達成しているが、昨今のように1500℃を超えるような環境では、なおその性能の向上が大きな課題となっていた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】 上述したように、現状のガスタービンおよび今後、益々高温化しつつあるガスタービンに配設されている、タービン動・静翼、燃焼器の内筒、尾筒などの主要構造部材、いわゆる高温被曝部材については、以下に示すような問題点があった。(1)タービン動翼、静翼関係
タービン入口の燃焼ガス温度の上昇に伴いタービン動・静翼基材の温度も上昇する。このため動・静翼の表面に施されている耐酸化性皮膜（MCrAlX）中の金属成分と翼成分が相互に反応して拡散し合い、皮膜側では耐酸化性に有効なCr、Alの欠乏が起こり、一方翼基材側では基質中に分散しているNi-Al、Al-Tiなどの金属間化合物の微小析出物が消失し、互いの境界に変質層が生成する。もしこのような変質層が成長すると翼基材の強度が劣化し、重大な損傷原因となる。とくに最近のタービン動・

静翼では冷却効率を向上させるため、冷却孔の配設位置を翼表面近傍になるように設計しているため、僅かな変質層の生成成長が大きな障害となってくる。

【0012】(2) 燃焼器の内筒および尾筒関係

この部材は、ガスタービン中で最も高温の輻射熱と燃焼ガスに曝されるため、強力に空冷されるものであり、その内壁面には熱遮蔽皮膜が施されている。その熱遮蔽皮膜のトップコートとして施工されているZrO₂系セラミックスは輻射熱の抑制に大きな作用をもっているが、脆性材料の1つであるためガスタービンの起動、停止時の被曝温度の急変環境下でしばしば剥離する。また、定常運転時においても、アンダーコートの温度上昇によるMCrAlX合金の酸化消耗によってトップコートとアンダーコートの境界から剥離する現象が見られる。そして、トップコートが剥離した内筒、尾筒は剥離部が強く過熱(over heat)される結果、大きな歪を発生してトップコートの剥離を一層促進させるほか燃焼フレームの安定性を損うなどの問題を誘発する。さらにこのような現象が進むと内筒、尾筒壁自体が焼損することにもなる。

【0013】そこで、本発明の目的は、従来技術が抱えている上述した各種の問題点、即ち拡散によるNi、Cr欠乏に伴う高温強度の低下、熱疲労に起因する割れや局部破壊、内膜密着性低下、トップコートの熱遮蔽作用の消失や剥離がなく、寿命の長い高温被曝部材とその有利な製造方法を提案することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】 上述したように、ガスタービン用部材等に適用される高温被曝部材に対する従来技術による耐酸化皮膜や熱遮蔽皮膜は、種々の問題点があった。そこで、本発明では、溶射法を用いて炭化クロム系サーメットをアンダーコートとして形成するという新しい発想の採用によって、上記課題を解決することにした。すなわち、本発明は基本的に、一方の面が冷却され他方の面が高温に曝される耐熱合金製基材の高温側の表面に、溶射法によって、優れた密着性と耐熱性に加え高い熱伝導率を有するCr₂C₃を主成分とする炭化クロム系サーメットのアンダーコートを施工し、その上に、ZrO₂系セラミックスもしくはMCrAlX合金のトップコートを形成して複合溶射皮膜としたものである。また、本発明は、MCrAlX合金についてはこれを、インターナルレイヤー（中間層）として用い、全体が3層構造を呈するような複合溶射皮膜としてもよい。また、上記インターナルレイヤーとしては、MCrAlX合金の単独粒子だけではなく、このMCrAlX合金粒子とZrO₂系セラミックス粒子とを混合したもの、あるいはまたこの両者の配合率を変えてZrO₂系セラミックスの配合率をトップコート側ほど高くなるようにした傾斜配合に係る層を用いた3層構造の複合溶射皮膜であってもよい。

【0015】本発明ではまた、上記MCrAlX合金皮膜および(2)、(3)項に記載したMCrAlX合金のインターナル

レイヤーを形成した後、これをPVD法、CVD法あるいは粉末法による拡散浸透法などによって、Al、Crの拡散処理を施したものであってもよい。

【0016】本発明はさらに、必要に応じて基材となる耐熱合金の表面に、あらかじめ電気めっき法や無電解めっき法によってNi、Coまたはそれらの合金のめっき膜（プライマー層）を設ければ、高温環境においてCr₃C₂サーメットのアンダーコートとの相互拡散が適度に進み、結合力を向上させ、炭化物脆化層の生成を抑制することができる。

【0017】次に、本発明は、一方の面が冷却され他方の面が高温に曝される基材の高温側の表面に、Cr₃C₂を主成分とする炭化クロム系サーメット溶射材料を、大気中もしくは実質的に酸素を含まない雰囲気中で溶射し、次いで、その上に、Y₂O₃、CaO、MgOおよびCeO₂から選ばれる酸化物を1種以上含むZrO₂系セラミックスを溶射することによって、炭化クロム系サーメットのアンダーコートとZrO₂系セラミックスのトップコートとからなる複合溶射皮膜を形成することを特徴とする耐高温被曝部材の製造方法を提案する。

【0018】本発明はまた、一方の面が冷却され他方の面が高温に曝される基材の高温側の表面に、Cr₃C₂を主成分とする炭化クロム系サーメット溶射材料を、大気中または実質的に酸素を含まない雰囲気中で溶射し、次いで、その上に、MCrAlX合金（ただし、MはNi、Co、Feのいずれか1種以上、XはY、Hf、Ta、Cs、Pt、Ce、Zr、La、Si、Thのいずれか1種以上）溶射材料を、大気中または実質的に酸素を含まない雰囲気中で溶射し、さらにその上に、結晶安定化成分を含むZrO₂系セラミックス溶射材料を溶射することによって、炭化クロム系サーメット溶射皮膜のアンダーコート、MCrAlX合金溶射皮膜のインターナルレイヤーおよびZrO₂系セラミックスのトップコートとからなる3層構造の複合溶射皮膜を形成する方法であってもよい。

【0019】本発明にかかる上記複合溶射皮膜の特徴は、高温被曝部材の多くは、少なくともその一方の面が空気や水蒸気によって強制的に冷却されているという現状に着目し、適正な溶射皮膜の形成によって、冷却効果の向上を実現すると同時に基材の昇温を防止して高温化を防ぐことにある。とくに、Cr₃C₂を主成分とする炭化クロム系サーメット溶射皮膜からなるアンダーコートの採用は、冷却効果を効率よく上層のトップコートに伝達し、一方でトップコート（ZrO₂系、MCrAlX合金皮膜）の方は主として高温負荷、例えば燃焼ガスによる高温酸化、高温腐食、輻射熱などに対し抵抗力を発揮するものである。

【0020】

【発明の実施の形態】以下に、高温被曝部材として、ガスタービン用各種部材の表面に被覆される複合溶射皮膜について説明する。

(1) アンダーコートの形成

本発明においては、耐熱性と高熱伝導率を有し、かつ金属製または耐熱合金製基材との密着に優れた特性を有するCr₃C₂を主成分として含有する炭化クロム系サーメット溶射皮膜（以下、単に「Cr₃C₂サーメット」という）をアンダーコートとし、これを一方の面が冷却される耐熱合金製基材の他方の高温側の表面に、直接、溶射被覆した点に特徴があり、従来のMCrAlX合金皮膜に比較して次のような特徴がある。Cr₃C₂サーメットの主成分であるCr₃C₂は、金属炭化物中で最高の耐熱性を有し、900℃前後の燃焼ガス中でも酸化消耗する速度は小さい。特に、アンダーコートとして外気を遮断した環境では、長期間にわたって安定した性能を発揮する。

【0021】また、このCr₃C₂は、高い熱伝導率を有し、高温被曝部材の表面に施工すると基材の内部に設けられている空気や水蒸気による冷却作用を効果的に上層（トップコート）へ伝達し、高温化による諸種の障害、例えば高温酸化の促進による消耗やトップコート／アンダーコート間の接合力の低下などを防ぐ作用が強い。

【0022】図1に示すように、1.5mm厚の基材（L₂）の一方の面に100μm厚のアンダーコート（L₁）を形成した後、基材の反対側の面から500℃の空気によって冷却したときの、アンダーコート側から輻射熱を受ける場合の定常熱伝導について考察する。図において、λ₁はアンダーコート、λ₂は耐熱合金の熱伝導率を示すとき基材の単位面積、単位時間当たりの伝熱量をqとすると、定常熱伝導率の式からアンダーコートの冷却効果が比較できる。

$$q = (t_1 - t_3) / \{ (L_1 / \lambda_1) + (L_2 / \lambda_2) \}$$

発明者らが、アンダーコートの熱伝導率をレーザフラッシュ法で測定したところ、

Cr₃C₂—20wt%Ni—5wt%Cr：12W/(m.k)

MCrAlX合金（20wt%Cr—11wt%Al—1.0wt%Y—残Ni wt%）は2.5W/(m.k)、耐熱合金は23W/(m.k)が得られたので、これらの値を上式に入れて計算すると、Cr₃C₂サーメットのアンダーコートを施した場合は、MCrAlX合金アンダーコートの約76%の温度上昇にとどまっており、空気冷却の効果が著しいことがわかる。

【0023】Cr₃C₂サーメットの溶射皮膜は、熱膨張係数が10～11×10⁻⁶/Kの範囲にあり、粗面化された基材表面に均等に付着して高い密度と密着力を示し、強い熱衝撃を受けても剥離することはない。また、このCr₃C₂サーメットのアンダーコート上に、ZrO₂系セラミックスやMCrAlX合金を直接、溶射施工しても強固に付着し、アンダーコートとしての機能を十分に発揮する。

【0024】さらに、アンダーコートを施工した高温被曝部材の温度が上昇しても、Cr₃C₂成分の多いアンダーコートから基材内面へ成分元素が拡散浸透する現象は極めて軽微であり従来のMCrAlX合金皮膜のような障害は

発生しない。この理由は、 Cr_3C_2 サーマットでは、バインダーとして含まれている金属成分のみが基材内部へ拡散するが、そのバインダー成分の添加量は少なく、またサーマット状態の皮膜中では点在しているため、内部への拡散現象が連続的に行なわれることはないからである。

【0025】高温状態では、 Cr_3C_2 サーマットのアンダーコートと基材との界面においても、両者に含まれている金属や炭化物中の炭素の拡散による移動が行なわれるが、発明者らの実験によると、アンダーコートの剥離や脆化に大きな影響を及ぼすほどのものはなかった。しかし、このような問題が心配なときは、基材の表面にNi、Co及びそれらの合金を電気めっき法、無電解めっき法、PVD法、CVD法などによって3~30 μm 厚に処理してプライマー層を形成した後、 Cr_3C_2 サーマットのアンダーコートを施せば、基材側に脆い炭化物層の生成を抑制できるとともに、Ni、Co及びそれらの合金自体が基材側にアンダーコート側に拡散して、アンダーコートの密着力の向上に役立たせることができる。

【0026】本発明で採用した Cr_3C_2 サーマットアンダーコートのさらなる特徴は、基材が高温状態に曝されたとき、皮膜中に含まれているバインダー金属成分のCrと、前記 Cr_3C_2 中に含まれている遊離炭素や Cr_3C_2 との冶金反応によって炭化物の生成自由エネルギーに起因する Cr_7C_3 への変化時に放出される炭素との反応によって、新しい炭化クロムが生成することである。その結果、 Cr_3C_2 サーマット中に例えばNi-Cr合金バインダーが含まれていると、そのCrの一部またはすべてが、Cr炭化物となって消費され、残りの金属バインダーはNiリッチなものへ変化する。Ni-Cr合金は熱伝導率の悪い合金(Ni-20Crは12.6 W/(m.k))として知られているが、Niのそれは90.5 W/(m.k)、Crは90.3 W/(m.k))であるので、 Cr_3C_2 サーマットのアンダーコートは使用初期より使用期間が長なるに従って熱伝導率が向上し、基材内部の冷却機構を一層有効に伝達する特徴がある。

【0027】以上の説明から明らかなように、 Cr_3C_2 に添加する金属バインダー成分の選択は重要である。本発明では、Cr、W、Nb、Ta、Tiなどの炭化物形成金属を1種以上含む金属を必須とし、これにNi、Co、Siなどから選ばれる1種以上の金属を併用するのが好適である。なお、こうした現象はなくとも、Ni、Coなどの単独添加バインダーでもアンダーコートとしての機能を発揮する。

【0028】 Cr_3C_2 サーマット中に占める Cr_3C_2 と金属バインダー成分の割合は、 Cr_3C_2 の量が重要で、95~40%、金属成分が5~70%の範囲のものが好適である。金属成分が5%より少ない場合は基材との密着力が弱く、また70%より多くすると Cr_3C_2 の特性を十分利用することができない。なお、市販の Cr_3C_2 サーマット材料を調査したところ、少量ながら Cr_7C_3 、 Cr_{23}C_6 を含んでいるものであり、これらの溶射皮膜も本発明のアンダー

コートとしての機能を示す。従って、本発明は、 Cr_3C_2 のみに限定されるものではなく炭化クロム粒子が本発明の目的に使用できる。

【0029】本発明において Cr_3C_2 サーマットのアンダーコートを形成するには、大気プラズマ溶射、減圧プラズマ溶射、高速フレイム溶射および爆発溶射のいずれの方法でも可能であり、溶射性によって限定されるものではない。

【0030】そして、 Cr_3C_2 サーマットアンダーコートの施工膜厚は、20~400 μm の範囲がよく、20 μm より薄い膜は溶射プロセスを採用する限り均一性に劣り、また400 μm より厚くしてもアンダーコートとしての作用機構が格段によくないので経済的でない。

【0031】(2) インターナルレイヤーおよびトップコートの形成

図2は高温被曝部材の基材に対し、上掲の Cr_3C_2 サーマットをアンダーコートとして施工した例を、皮膜の断面構造で示したものである。ここで、1は耐熱合金基材、2は Cr_3C_2 サーマットのアンダーコート、3はMCrAlX合金皮膜、4は ZrO_2 系セラミックス皮膜、5はNiめっき皮膜である。

【0032】ここで、図2(a)は、 Cr_3C_2 サーマットのアンダーコートの上に直接、 ZrO_2 系セラミックスをトップコートとして施工した2層構造の熱遮蔽皮膜である。図2(b)は、 Cr_3C_2 サーマットのアンダーコートと ZrO_2 系セラミックスのトップコートの中間部に、MCrAlX合金被膜からなるインターナルレイヤーを設けた3層構造の熱遮蔽皮膜を示している。なお、上記中間層、即ち、インターナルレイヤーとしては、MCrAlX合金粒子単独のものだけでなく、 ZrO_2 系セラミックス粒子との混合物を溶射したり、さらにはこのインターナルレイヤーの ZrO_2 系セラミックスの量をトップコート側ほど濃度を傾斜的に高くした層としてもよい。図2(c)は、 Cr_3C_2 サーマットのアンダーコート上に、MCrAlX合金を施工した2層構造皮膜を示したもので、アンダーコートの酸化を防ぐ構造例である。図2(d)は、耐熱合金基材の表面にNiめっきを施してから、 Cr_3C_2 サーマットのアンダーコートを施工した例である。

【0033】このような複合溶射皮膜の断面構造例における ZrO_2 系セラミックスの化学成分は、 Y_2O_3 、CaO、MgOおよび CeO_2 のなかから選ばれる1種以上の酸化物からなる結晶安定化成分を、5~40wt%含む ZrO_2 セラミックスを用いることが好適であり、他の酸化物の含有量が5wt%より少ない場合は ZrO_2 の結晶型の変化による大きな体積膨張着によって粒子が自然破壊するので不適である。また、この含有量が40wt%より多くなると、 ZrO_2 が保有する優れた耐熱性を低い熱伝導性が発揮できない。

【0034】なお、この ZrO_2 系セラミックスの膜厚は、100~800 μm の範囲がよく、100 μm より薄いと熱遮蔽効果が乏しく、一方、800 μm より厚くなると機械的

衝撃によって破壊され易いので得策でない。

【0035】トップコートもしくはインターナルレイヤーとして溶射施工する上記MCrAlX合金の化学成分は、次に示すようなものが好適に用いられる。

M成分：Ni（0～75％）、Co（0～70％）、Fe（0～30％）

Cr成分：5～25％

Al成分：1～29％

X成分：Y（0～5％）、Hf（0～10％）、Ta（1～20％）、Si（0.1～14％）、B（0～0.1％）、C（0～0.25％）、Mn（1～10％）、Zr（0～3％）、W（0～5.5％）、Pt（0～20％）

【0036】また、図2(c)や図2(d)に示すように、アンダーコート上に形成したMCrAlX合金溶射皮膜の厚さは、30～500 μ mの範囲にあることが好ましく、50 μ m以下では、十分な耐被覆性が得られない。また、500 μ mより厚くても格別のその効果が良くなることはないので経済的に得策でない。

【0037】この点に関し、図2(c)に示したCr₃C₂サーメットのアンダーコート上に直接施工したMCrAlX合金溶射皮膜に対しては、さらに既存のPVD法、CVD法、粉末法による拡散浸透処理性などによってAl、Crを拡散させると、MCrAlX合金皮膜の緻密性と耐高温酸化性が一段と向上する。しかも、その上にさらに、ZrO₂系セラミックスのトップコートを形成すると、耐高温環境性とトップコートの剥離対策として有効である。

【0038】以上詳述したように、本発明にかかる上述した複合溶射皮膜は、Cr₃C₂サーメットのアンダーコートが、基材と良好な密着性を有するのみならず、その上に形成するインターナルレイヤーやトップコートとも強い結合力を発揮して剥離を防ぐ作用に加え、基材の冷却面側から伝達される冷却熱を効果的にトップコートに伝えて過度な高温化に起因する障害を防止する役割りを果たす特徴がある。

【0039】なお、アンダーコートの上に形成されるMCrAlX合金皮膜およびZrO₂系セラミックス皮膜は、高温の燃焼ガスによる酸化消耗や輻射熱による高温被曝に耐えるような構造とし、それぞれ皮膜の作用機能を基材内部側因子と外部因子に分担させる一方、ときには補完し合い総合的な性能として高温被曝部材の長寿命化を達成させるものである。

【0040】

【実施例】実施例1

この実施例ではNi基合金（12.5Cr-4.2Mo-6.1Al-2.0Nb-0.8Ti-0.15C-残Ni（wt％））の片面に、3種類の溶射法を用いて本発明と比較例の溶射皮膜を形成した後、その皮膜の密着力と熱衝撃試験を行なった。密着力はJIS H 8666規定の皮膜の密着性試験方法、熱衝撃試験は900℃に保持した電気炉中で15分加熱した後20℃の水中へ投入する操作を1サイクルとして繰返した。

(1) 本発明の溶射皮膜

(a) 75wt％Cr₃C₂-20wt％Ni-5wt％Cr（200 μ m）

(b) 70wt％Cr₃C₂-15wt％Ni-5wt％Cr-5wt％Co（200 μ m）

上記(a)、(b)のCr₃C₂サーメットアンダーコート上に、8wt％Y₂O₃・ZrO₂のトップコートを300 μ m厚に施工、

(2) 比較例の溶射皮膜

比較例として多種類のMCrAlX合金が市販されているが、ここでは使用頻度の高い表1記載の化学組成を有する合金を使用することとした。

(a) 表1記載のA合金（200 μ m）

(b) 表1記載のA合金溶射皮膜（200 μ m）上に、8wt％Y₂O₃・ZrO₂のトップコートを300 μ m厚に形成

(c) 50wt％Ni-50wt％Cr（200 μ m）

【0041】表2は以上の結果を要約したものである。この結果から明らかなように、本発明と比較例の各溶射皮膜とも高速フレイム溶射法で施工したZrO₂系セラミックス皮膜（No. 6, 12）の密着力は極めて低いことがわかる。すなわち、高速フレイムのガス温度では、高融点のZrO₂（融点2720℃）を溶融させることができなかったものと考えられる。現在使用されている表1のA合金溶射皮膜（No. 7, 9）は、強い密着力を示すとともに、熱衝撃に対しても強い抵抗性を発揮し、この傾向は50wt％Ni-50wt％Cr皮膜（No. 13～15）にも認められるが、前者に比較すると多少密着力が低下している。表1のA合金のアンダーコート上に、8wt％Y₂O₃・ZrO₂のトップコートを施した溶射皮膜（No. 10～12）およびアンダーコート上に同質のセラミックス皮膜を形成した本発明に適合するもの（No. 4～5）では、密着力試験ではトップコートのみが剥離したが、両者に差は殆んど認められなかった。一方、熱衝撃試験においては、供給したすべてのアンダーコート試験片については全く剥離は認められず、また大気および減圧プラズマ溶射法によって形成した8wt％Y₂O₃・ZrO₂系セラミックス溶射皮膜も10回の繰返しに耐えることができ、良好な耐スポーリング性を発揮した。ただ、高速フレイム溶射法で施工した8wt％Y₂O₃・ZrO₂セラミックス皮膜のみ2～3回の試験によって皮膜の大部分が剥離し、密着力の低下による影響が顕著に現われている。

【0042】

【表1】

記号	化 学 成 分 (wt%)					
	Ni	Co	Cr	Al	Y	Ta
A	—	63.4	23	13	0.6	—
B	76.5	—	17	6	0.5	—
C	67.0	—	22	10	1.0	—
D	10.0	55.6	23	6	0.4	5

【0043】

【表2】

No.	アンダーコート		トップコート		試験結果		備考
	溶溶射溶射材料	溶射法	溶射材料	溶射法	密着力 MPa	熱衝撃試験	
1	75Cr ₃ C ₂ - 20Ni - 5Cr	大気プラズマ	なし	—	50	10 回以上	適合例
2		減圧プラズマ			70 以上	10 回以上	
3		高速フリューム			70 以上	10 回以上	
4	70Cr ₃ C ₂ - 15Ni - 5Cr - 5Co	大気プラズマ	8Y ₂ O ₃ ・ ZrO ₂	大気プラズマ	35~40	10 回以上	比較例
5		減圧プラズマ		減圧プラズマ	40~42	10 回以上	
6		高速フリューム		高速フリューム	10~12	3回で剥離	
7	MCrAlX (A合金)	大気プラズマ	なし	—	50	10 回以上	比較例
8		減圧プラズマ			70 以上	10 回以上	
9		高速フリューム			70 以上	10 回以上	
10	MCrAlX (A合金)	大気プラズマ	8Y ₂ O ₃ ・ ZrO ₂	大気プラズマ	32~38	10 回以上	比較例
11		減圧プラズマ		減圧プラズマ	40~41	10 回以上	
12		高速フリューム		高速フリューム	90~11	2回で剥離	
13	50Ni-50Cr	大気プラズマ	なし	—	33~38	10 回以上	比較例
14		減圧プラズマ			41~44	10 回以上	
15		高速フリューム			30~35	10 回以上	

(備考) (1) 溶射皮膜欄の数字は重量%を示す。

(2) 皮膜の密着力はJIS H 8666規定の方法による、この試験では、エポキシ系樹脂の接着剤を用いて皮膜と治具を接合した後、引張りの負荷を与えるが、70以上と記載した値は、すべて接着剤部から剥離し、皮膜は基材と結合していたのでこの時点の負荷から求めた値を示す。

(3) 熱衝撃条件は900℃×15分間⇄20℃水中投入の繰返し、10回の繰返しで健全な皮膜は10回以上と表示した。

【0044】実施例2

この実施例では一方向凝固Ni基合金(8.0Cr-9.4W-9.3Co-5.6Al-0.7Ti-3.3Ta-1.56Hf-残Ni (wt%))試験片(直径15mm×長さ15mm)の外周部に溶射皮膜を形成した後、電気炉中で1150℃×9hrの加熱試験を行ない、アンダーコート成分の基材への拡散状況とトップコートの密着性を光学顕微鏡で調査した。

(1) 本発明の溶射皮膜

(a) 75wt%Cr₃C₂-18wt%Ni-10wt%Crからなるアンダーコート(150μm)の上に、表1記載のB合金をトップコートとして300μm厚に施工

(b) 70wt%Cr₃C₂-20wt%Ni-8wt%Cr-2wt%Ti-180μmからなるアンダーコート上に、24wt%MgO・ZrO₂系セラミックスをトップコートとして300μm厚に施工

(2) 比較例の溶射皮膜

(a) 表1記載のC合金をアンダーコートとして300μm厚に施工

(b) 表1記載のD合金をアンダーコートとして300μm厚に施工した後、15wt%CeO₂・ZrO₂系セラミックスをトップコートとして300μm厚に施工

【0045】表3は、その調査結果を要約したもので、比較例のMCrAlX合金のアンダーコート(No. 5~8)は1150℃×9hの加熱によって22~33μmの深さに内部拡散したが、本発明に適合するCr₃C₂サーメットのアンダーコート(No. 1~4)は7~12μmにとどまっており、基材への拡散反応による影響が極めて小さいことが確認された。一方、加熱試験後のアンダーコートとトップコートの境界を光学顕微鏡で調査したが、両皮膜は良好な結合状態を示し、MCrAlX合金皮膜やZrO₂系セラミックス皮膜とも優れた密着性を有することがわかった。

【0046】

【表3】

No.	アンダーコート		トップコート		基材への 拡散深さ (μm)	備考
	材 料	溶射法	材料	溶射法		
1	75Cr ₃ C ₂ - 18Ni - 10Cr	減圧フラズ	MCrAlX (C合金)	大気フラズ	7 ~ 11	適 合 例
2		高速フレイム		大気フラズ	9 ~ 11	
3	70Cr ₃ C ₂ - 20Ni - 8Cr - 2Ti	減圧フラズ	24MgO - ZrO ₂	大気フラズ	5 ~ 10	
4		高速フレイム		大気フラズ	8 ~ 12	
5	MCrAlX (C合金)	減圧フラズ	なし	—	25 ~ 30	比 較 例
6		高速フレイム		—	23 ~ 28	
7	MCrAlX (D合金)	減圧フラズ	15CeO ₂ - ZrO ₂	大気フラズ	22 ~ 30	
8		高速フレイム		大気フラズ	25 ~ 33	

(備考) (1) 溶射皮膜欄の数字は重量%を示す
(2) 加熱条件は1150℃×9hr

【0047】実施例3

この実施例では、Cr₃C₂ 粒子と表1記載のMCrAlX合金のBまたはC合金粒子を混合したものを、真空中で加熱焼結した後、これを粉砕して粒径10~50 μm としたアンダーコート溶射材料を製造した。混合時にCr₃C₂粒子とMCrAlX合金粒子の混合割合を重量で前者の含有量を90~50wt%に変化したものを調整した。この材料をNi合金(15.5Cr-20Co-3W-2Nb-4.3Ti-2.8Al-2Ta-残Ni(wt%))とCo基合金(25.5Cr-10.1Ni-7.5W-2.0Fe-残Co(wt%))の表面に高速フレイム溶射法によって150 μm 厚に形成した試験片を作製した。これらの試験片を用いて実施例1記載の熱衝撃試験を実施した結果、いずれの試験片上に形成された皮膜も10回の繰返しにおいても剥離することはなかった。さらに、上記アンダーコート上に8wt%Y₂O₃・ZrO₂系セラミックスのトップコートを施工したもの、および表1記載のMCrAlX合金(C合金)をそれぞれプラズマ溶射法で300 μm 形成した皮膜も良好な密着性を示した。

【0048】実施例4

この実施例では、実施例1で用いたNi基合金の片面に、あらかじめ電気Niめっきを20 μm 厚に処理したものを基材として、その上に次に示すような皮膜を形成した後、

溶射皮膜の密着性と熱衝撃試験を行なった。皮膜の密着性および熱衝撃試験の条件は実施例1と同じである。

(1) アンダーコート材料と溶射法

①65wt%Cr₃C₂-20wt%Ni-10wt%Cr-5wt%Co
高速フレイム溶射法により150 μm 厚に施工

(2) トップコート材料の溶射法

①8wt%Y₂O₃・ZrO₂

②25wt%CeO₂-2.5wt%Y₂O₃-ZrO₂

大気プラズマ溶射法により300 μm 厚に施工

表4は、この結果を要約したものである。耐熱合金基材上に電気めっきによるNi皮膜を施工していても、Cr₃C₂サーメットのアンダーコートは良好な密着性と耐熱衝撃性能を示し、またこの上にZrO₂系セラミックスのトップコートを形成しても、実施例1同様の良好な結果が得られた。なお、表4記載のNo.3試験片を別途1150℃×10hrの加熱試験を行なった結果、Niめっき皮膜は基材とCr₃C₂サーメットのアンダーコートの両者に拡散しているが、ミクロ的な欠陥(ボイド)の発生は認められず、またアンダーコートの基材への拡散も10 μm 以下であった。

【0049】

【表4】

	アンダーコート		トップコート		試験結果		備考
	溶射材料	溶射法	溶射材料	溶射法	密着力 MPa	熱衝撃試験	
1	65Cr ₃ C ₂ -20Ni -10Cr-5Co	高速フルム	なし	—	70以上	10回以上	適合例
2		高速フルム	8Y ₂ O ₃ ・ZrO ₂	大気プラズマ	36~41	10回以上	
3		高速フルム	25CeO ₂ -2.5Y ₂ O ₃ -ZrO ₂	大気プラズマ	35~40	10回以上	

(備考) (1) 溶射皮膜欄の数字は重量%を示す。

(2) 皮膜の密着力はJIS H 8666規定の方法による。この試験ではエポキシ系樹脂の接着剤を用いて皮膜と治具を接合した後、引張りの負荷を与えるが供試皮膜のすべてが、前記接合部から剥離し、溶射皮膜は基材側に密着していたので、そのときの負荷応力から計算し、70MPa 以上とした。

(3) 熱衝撃試験は900℃×15分間⇔20℃の水中へ投入の繰返し10回の繰返しで健全な皮膜は10回以上と表示した。

【0050】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、ガスタービン等の高温被曝部材の表面にCr₃C₂を主成分とする炭化クロム系サーメットのアンダーコートとZrO₂系セラミックス溶射皮膜および／またはMCrAlX合金皮膜のトップコートとからなる2層もしくはMCrAlX合金のインターナルレイヤーとからなる3層構造の複合溶射皮膜としたので、基材の温度上昇を防ぐための空気や水蒸気による冷却作用が効率よく伝達（トップコートへ）される。その結果、高温被曝部材の過度の高温化に起因するトップコートの酸化消耗や剥離を防止することができる。さらには、炭化クロム系サーメットのアンダーコートは、金属成分の基材内部への拡散浸透現象が少なく、基材の脆化、強度成分の消失が抑制されるので、アンダーコート部からの皮膜の剥離事故をなくことができ、高温被曝部材の長寿命化が可能となり、高温ガスタービンの長期安定運転が期待できる。

【図面の簡単な説明】

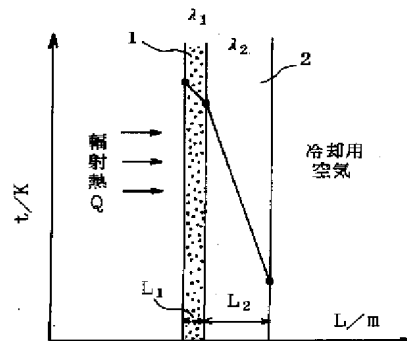
【図1】 輻射熱を受ける耐熱合金基材の表面にアンダーコートが施工され、反対側から空気によって冷却されている場合の温度変化を示したものである。

【図2】 耐熱合金基材の表面に形成された本発明にかかる溶射皮膜の断面構造例を示すものである。

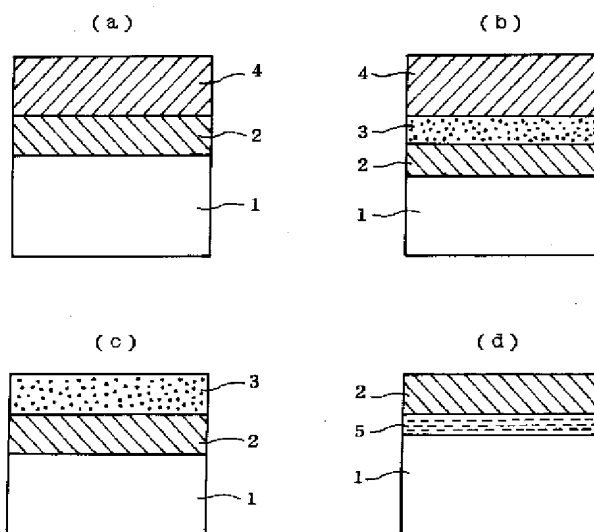
【符号の説明】

- 1 耐熱合金基材
- 2 アンダーコート
- 3 MCrAlX合金皮膜（インターナルレイヤー）
- 4 ZrO₂系セラミックスのトップコート
- 5 Niめっき皮膜
- λ_1 アンダーコートの熱伝導率
- λ_2 基材の熱伝導率
- L_1 アンダーコートの厚さ
- L_2 耐熱合金基材の厚さ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4K031 AA04 AA08 AB03 AB04 AB05
 AB08 BA05 CB22 CB26 CB27
 CB39 CB42 CB45 EA10 FA06